

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 3月31日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第092855号

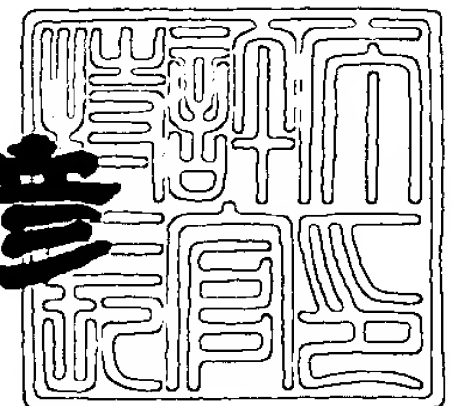
出願人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

1999年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3071392

【書類名】 特許願

【整理番号】 TC1-0354

【提出日】 平成11年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 37/073

【発明の名称】 半導体装置及び半導体装置の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 中嶋 健次

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 兼近 将一

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株
式会社豊田中央研究所内

 【氏名】 光嶋 康一

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

 【識別番号】 100075258

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 研二

 【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

 【識別番号】 100081503

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 敏彦

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体材料基板又は半導体材料層の所定位置に形成された不純物析出領域をマイクロマスクとして該材料基板又は材料層を高選択比異方性エッチングして形成した錐台であって、

該錐台は、前記不純物析出領域を頂点として形成されたものであり、その錐台先端付近の曲率半径が数 nm ～十数 nm 又は先端付近の直径が概ね数 nm ～30 nm で、アスペクト比がおよそ 10 又はそれ以上の錐体形状を有し、

さらに、該錐台の先端は中央部が一部除去された環形状を備えることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の半導体装置において、

該錐台の先端には、該錐台の上面から錐台の底面に向かって錐体内部がエッチングされたすり鉢状部分が形成され、前記環形状の先端が構成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 半導体材料基板又は半導体材料層の所定位置に不純物を導入して不純物析出領域を形成し、

前記不純物析出領域をマイクロマスクとして前記材料基板又は前記材料層に対して高選択比異方性エッチングを行い、前記材料基板又は前記材料層のエッチング露出面にマイクロマスク部分を頂点として錐台を形成し、

錐台形成後エッチングにより前記錐台上面を露出させ、その後、高選択比異方性エッチングを行って前記錐台の上面から底面に向かってすり鉢状に錐台の先端部分をエッチングし、環形状の先端を有する錐台を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、高アスペクト比で微細な錐体であり、例えば電界電子放出素子（FED：field emission device(display)）、量子効果デバイス、高周波デバイ

ス、走査型顕微鏡の探針等にご利用可能な錐体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

半導体基板上に μm オーダー以下の微小な突起を形成し、この突起を電子放出源等に用いることが従来より提案されている。この微小突起の作製方法として、従来、シリコン基板の特定結晶面をウェットエッチングによってエッチングすることで、図 2 (a) に示すような錐体を形成することが知られていた。また、『低電圧化シリコン微構造電子源』（堀和義他、信学技報；ED 9 4 - 9 5、P 1 - 6）には、図 2 (b) に示されるようなタワー状突起の作製方法が示されている。図 2 (b) に示すこのタワー状突起は、シリコン基板上にフォトリソグラフィによってマスクを形成し、このマスクを用いて、まず該シリコン基板を異方性ドライエッチングし柱状構造を形成する。次に、得られた柱状構造に対して異方性ウェットエッチングを施すことで、柱状構造の先端部分を円錐形状として尖らせて構成している。

【 0 0 0 3 】

また、『Fabrication of Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor-Structured Silicon Field Emitters with a Polysilicon Dual Gate』（Jpn . J. Appl. Phys. Vol.36 (1997) pp. 7736 - 7740）等には、シリコン基板上にフォトリソグラフィによりマスクを形成し、これを用いて基板を等方性ドライエッチングすることで、図 2 (c) のような突起を基板上に形成することが記載されている。また、これら図 2 (a) ～ (c) に示すような μm サイズの円錐の作製方法や構造については、『ナノメートル加工の応用 (1)』（応用物理 Vol.6 7 No.12, 1390(1998)）にも記載されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような微細な突起を例えばデバイスの電子放出源等に適用する場合、良好なデバイス特性を得るためには、突起先端の曲率半径が小さくかつアスペクト比が大きいことが好ましい。先端曲率半径が大きいと電子放出抵抗が高く、その上ゲートなどの駆動電極との間の寄生容量が大きくなり、低電圧動作が困難であ

るためである。また、突起先端のみの曲率半径が小さくても、突起のアスペクト比が小さいと、突起底面積が大きくなり、半導体デバイスとしての集積度向上が図れず、また上述のような寄生容量を増大させる原因ともなる。従ってアスペクト比が大きい突起が望まれる。

【0005】

ところが、例えば、図2(a)及び図2(c)等を示す突起では、突起の先端直径は100nm～300nm、突起の底角は30°程度であり、アスペクト比で1程度の突起しか作製することができなかった。また、図2(b)の突起は、突起先端の曲率半径を5nm以下とできることが上記文献中に記載されているが、突起の底角は図示するように30°程度であり、図2(a)に示す突起の底面積と同程度を占有してしまう。

【0006】

このように従来の作製方法では、先端が小さく鋭く、かつ底面積の小さな高アスペクト比の突起を形成することができなかった。

【0007】

本発明は、先端が小さくかつ底面積も小さい鋭い錐体の提供及びそのような錐体に適した製造方法を提案することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置は、半導体材料基板又は半導体材料層の所定位置に形成された不純物析出領域をマイクロマスクとして該材料基板又は材料層を高選択比異方性エッチングして形成した錐台であって、該錐台は、前記不純物析出領域を頂点として形成されたものであり、先端付近の曲率半径が数nm～十数nm又は先端付近の直径が概ね数nm～30nmで、アスペクト比がおよそ10又はそれ以上の錐体形状を有し、さらに、該錐台の先端は中央部が一部除去された環形状を備えることを特徴とする。

【0009】

このような本発明に係る微小な錐体形状は、以下のような原理に基づき形成される。図1は、錐体形成原理を示している。半導体材料基板（以下の説明ではシ

リコン基板を例にする) には、不純物として例えば酸素が導入されている。なお、本発明において不純物とは、材料基板又は材料層の主成分と異なる元素を意味する。但し該主成分が複数の元素を有する場合には、その内の一部のみの元素も本発明で不純物を意味する。

【 0 0 1 0 】

このような酸素が導入されたシリコン基板に対し熱処理を行うと、酸素が導入されていた領域には不純物析出領域として酸素析出領域（酸素析出欠陥 SiO_2 ）が形成される（図 1（a）→（b）参照）。熱処理後、このシリコン基板に対し SiO_2 選択比の大きい条件で異方性エッチングを施すと、 Si 結晶とエッチングレートの異なる（ここでは、 Si 結晶よりもエッチングされ難い）酸素析出物がマイクロマスクとなり、このマスクを頂点として Si 錐体がエッチング露出面に形成される（図 1（d））。

【 0 0 1 1 】

異方性エッチングは、例えば、シリコン基板又はシリコン膜中の酸素析出領域をマイクロマスクとする場合、ハロゲン系（ Br 、 Cl 、 F ）ガスを含むガスを用いてドライエッチング（例えば反応性イオンエッチング）により行うことができる。この様な条件でエッチングすれば、図 1（d）のような酸素析出領域を頂点とした錐体、ここでは、円錐が得られる。

【 0 0 1 2 】

このような原理により得られる本発明に係る錐台は、上述のようにその先端付近の曲率半径が数 nm ～ 十数 nm で、アスペクト比が 10 程度の非常に細長い針状の錐体である。また、錐台の底角は、例えば 80° 程度或いはそれ以上と極めて大きくすることができ、更に錐台の高さを数 μm 程度とすることも可能である。

【 0 0 1 3 】

本発明ではこのような錐台の先端がさらに環形状を備えている。具体的には、錐台の上面から底面に向かってすり鉢形状（又は逆錐体形状）に除去されて、錐台の先端には錐台の先端外径と、該すり鉢部分の径との差に応じた環形状部分が形成されており、その先端の実効面積が非常に小さくなっている。錐台の先端外

径、つまり環形状の外径数 $n\text{ m} \sim 30\text{ n m}$ 程度に対し、環の内径は上記外径との差が例えば $2\text{ n m} \sim 4\text{ n m}$ に構成されており、環の幅は例えば $1\text{ n m} \sim 2\text{ n m}$ 程度である。

【 0 0 1 4 】

本発明において、このような環形状先端を備える錐台は、例えば、以下に示すような方法によって製造される。即ち、半導体材料基板又は半導体材料層の所定位置に不純物を導入して不純物析出領域を形成し、前記不純物析出領域をマイクロマスクとして前記材料基板又は前記材料層に対して高選択比異方性エッチングを行い、前記材料基板又は前記材料層のエッチング露出面にマイクロマスク部分を頂点とする錐台を形成する。錐台形成後エッチングにより前記錐台上面を露出させ、その後、高選択比異方性エッチングを行って前記錐台の上面から底面に向かってすり鉢状に錐台の先端部分をエッチングすることで、環形状の先端を有する錐台が得られる。

【 0 0 1 5 】

錐台上面にすり鉢状部分が形成されるのは、マイクロマスクを用いて基板等をエッチングして錐台を形成する際、錐体の側壁に形成される側壁保護膜の存在に起因する。

【 0 0 1 6 】

つまり、マイクロマスクを頂点として錐台を形成した後、さらにエッチングを行って、マイクロマスクが除去され錐台上面が露出した際、錐台上面の外径部分は、側壁保護膜に覆われている。このため、エッチングを続けても上面の外径部分はエッチングされず、錐台の上面の中央から優先的にエッチングが進むこととなる。この結果、錐台の上面中央部が自動的にエッチングされ、ここにすり鉢状又は逆錐体状に孔が形成されるのである。このような原理により錐台の上面から形成されるすり鉢状部分は、その外径（環の内径）に対する深さの比であるアスペクト比が、およそ 10 又はそれ以上あり、非常に鋭い形状のすり鉢状部分が錐台上面に形成されるため、錐台の先端の環幅は非常に狭くなる。

【 0 0 1 7 】

エッチングによって形成される錐台及びすり鉢状部分のアスペクト比は、例え

ばその異方性エッチングに用いる混合ガスの混合比などを制御することによって 10 以上とできる。但し、必要に応じて 10 より小さくすることも可能である。

【0018】

また、エッチング条件が同じであれば、複数の不純物析出領域をそれぞれマイクロマスクとして得られる複数の錐台の底角は同一基板上で一定となり、各錐台は相似形状となる。そこで、例えば、不純物析出領域の平面位置及び深さ位置が所望位置となるように該領域を形成することで、半導体材料基板又は半導体材料層中の所定位置に、鋭くかつ同じ形状・大きさの複数の錐体を形成することができる。また、このマイクロマスクを除去して露出した錐台の上面をさらにエッチングすることによって形成されるすり鉢状部分についても、各錐台において、底角がほぼ一定で、相似形状をとる。そして、錐台及びすり鉢状部分の底角は、典型的には例えば 80° 程度と非常に急峻な形状とすることができる。

【0019】

更に、本発明において、例えばシリコン材料基板又は層に対して所定量の酸素を導入するとともに、シリコンより酸素と結合しやすいボロンイオンなどを導入する方法も適用でき、これによりマイクロマスクをより確実に形成することが可能となる。

【0020】

【発明の好適な実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態（以下、実施形態という）について図面を参照して説明する。

【0021】

〔実施形態 1〕

図 3 は、本発明の実施形態 1 に係る錐台の概要を示している。本実施形態 1 では錐体は、円錐であり、以下の説明において、錐台としては、円錐台を例に挙げて説明する。図 3 の (a) は円錐台を側方から見た場合の構造、(b) は該円錐台をその先端方向からみた場合の平面構造を示している。そして、この円錐台は、その上面がすり鉢状に除去されていることで、円錐先端が環形状を備えている

。なお、円錐台以外の錐台の場合、その先端は、錐台の側壁に沿った環形状（例えば、多角形の角錐台の場合、対応する多角の環形状）を備えている。

【 0 0 2 2 】

半導体材料基板内又は所定半導体材料層内の特定領域に不純物析出領域を作製してマイクロマスクを形成し、このマイクロマスクに対して高選択比の異方性エッチングを施すことで、エッチング露出面にマイクロマスクを頂点とする円錐台を形成する。エッチングを続行すると、マイクロマスクが除去され、更にエッチングを続けることで露出した円錐台の上面の中央部から円錐台下面に向かってすり鉢状にエッチングが進行し、これにより、図示するような環形状の先端を有する円錐台が得られる。

【 0 0 2 3 】

得られる円錐台の先端付近の曲率半径は、数 nm ～ 十数 nm で、アスペクト比が 10 程度であり、非常に細長い針状の円錐を作製することができる。円錐台の底角は、例えば 80° 程度或いはそれ以上に大きくすることができる。更に円錐台の高さは、数 μm 程度とすることも可能である。円錐台の上面の直径が数 nm ～ 30 nm 程度の場合に、上面に形成されるすり鉢状部分の直径は、円錐台上面直径より例えば 2 nm ～ 4 nm 程度小さい。これにより、円錐台先端に残される環状部は、1 nm ～ 2 nm 程度の肉厚さ（幅）となる。すり鉢形状は、円錐台と概ね相似形であって、上面での直径に対する深さを表すアスペクト比は円錐台と同等の 10 程度、底角も 80° 程度を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

（製法例 1）

図 4 及び図 5 は、このような本実施形態 1 に係る円錐台の製造方法の一例を示している。なお、以下においては、半導体材料基板としてシリコン基板を用い、このシリコン基板中に、不純物として酸素を導入してマスクとして機能する酸素析出領域（析出欠陥）を形成する場合を例に挙げて説明する。また、使用するシリコン基板 10 が酸素を高濃度に含有していると、その酸素自身が析出してマイクロマスクとなってしまう。従って、本実施形態においては、低酸素濃度基板（例えば、酸素濃度 $10^{10} / \text{cm}^3$ ）を用いる。

【 0 0 2 5 】

低酸素濃度のシリコン基板 1 0 を洗浄した後（図 4（a））、シリコン基板 1 0 の表面にフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成し、レジスト 1 2 の開口部に例えばイオン注入法によって不純物として酸素イオンを基板 1 0 の所定深さ、例えば約 0. 2 μm 程度の深さに注入する（図 4（b））。

【 0 0 2 6 】

酸素イオン導入後、レジスト 1 2 を除去し、基板 1 0 に対し、所定条件下で（例えば、600℃～1100℃の温度、酸化性又は非酸化性雰囲気）、熱処理を行う。これにより、レジスト 1 2 の開口領域の所定深さ（例えば基板表面から 2 μm 程度）に、酸素析出欠陥（ SiO_2 ）、つまりマイクロマスクとなる酸素析出領域 1 4 が形成される（図 4（c））。なお、このマイクロマスク 1 4 は、例えばその直径が 10 nm～30 nm 程度となるように形成する。

【 0 0 2 7 】

熱処理が施された基板 1 0 には、酸化性雰囲気で熱処理を行った場合には SiO_2 膜が形成され、また非酸化性雰囲気で熱処理を行った場合にも、その表面に酸化膜が形成されており、酸化膜があるとこれがマスクになって異方性エッチングが進まない。従って、まずこの酸化膜を除去し、その後、高選択比の異方性エッチング、例えば R I E（reactive ion etching）を行う。この異方性エッチングにより、シリコン基板 1 0 のエッチング露出面には、図 5（a）に示すように、エッチング量に応じた高さの円錐 1 8 が酸素析出領域（マイクロマスク） 1 4 を頂点として形成され始める（ハーフエッチ状態）。

【 0 0 2 8 】

異方性エッチングでは、エッチング装置内に、別途ガス供給装置からエッチングガスを供給してエッチングを行うが、エッチングガスとしては、例えば、シリコン基板中の酸素析出物に対し、一般的なマグネトロン R I E 装置を用いてエッチングを行う場合に、ハロゲン系混合ガス（例えば、 $\text{HBr}/\text{NF}_3/\text{He} + \text{O}_2$ 混合ガス）を用いることが好適である。このハロゲン系のエッチングガスは、シリコン中の酸素析出領域（析出欠陥）に対し、そのエッチング選択比が F、Cl、Br の順で選択比が高くなる。従って、この異方性エッチングによって円錐

r 系ガスが最も好ましく、以下 C 1、F の順とな
生する反応生成物などが、円錐台の側壁に付着す
られ、この側壁保護膜 1 6 の存在により、エッチ
。

E を進めていくことで、図 5 (b) のように元の
いたマイクロマスク 1 4 についてもエッチングに
面が露出する (ジャストエッチ状態)。

オーバエッチングを行うと、円錐台 1 8 の上面の
られていてエッチングが阻止されるため、上面の中
が進む。これにより、図 5 (c) に示すように円
向かってエッチングが進み、すり鉢状部分 2 0 が
環形状となる。また、すり鉢状部分 2 0 の側壁に
反応生成物などが付着して側壁保護膜 1 6 が形成さ
ング時に維持されることとなる。なお、オーバエ
鉢状部分 2 0 の深さと同程度だけ基板 1 0 の表面
分円錐台 1 8 の高さが増すこととなる。

板上に形成される円錐台 1 8 は、アスペクト比 1
直径 1 0 n m ~ 3 0 n m (曲率半径数 n m ~ 十数
° 以上、例えば 8 5 ° などの値を示し、また高さ
の円錐形状となる。また、円錐台の底面付近の直
常に小さい。さらに、円錐台 1 8 の上面には円錐
2 0 が形成される。すり鉢状部分 2 0 の直径は、
より、円錐台 1 8 の上面直径より例えば 2 n m ~
成でき、例えば上述のように円錐台先端に形成さ
程度の肉厚さ (幅) とできる。従って、円錐台の
に斜線で示す環部分となり非常に小さくなる。

【 0 0 3 2 】

なお、R I Eを施すことによって円錐台 1 8 及びすり鉢状部分 2 0 の側壁に形成される側壁保護膜は、異方性エッチング終了後、基板 1 0 を例えば希フッ酸に浸すことで除去することができる。但し、この側壁保護膜除去工程は必ずしも必要ではなく、省略しても良い。

【 0 0 3 3 】

上述のような環形状の先端を備える円錐台は、具体的には例えば以下のような条件により形成することができる。

【 0 0 3 4 】

基板 1 0 としてはシリコン基板を用い、さらに含有酸素濃度が $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の C Z 基板を用い、この C Z 基板を $600^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲、例えば 1000°C 、酸素雰囲気中で 2 2 5 分間熱処理して、シリコン基板中にマイクロマスクとなる約 2 0 n m 酸素析出領域 (SiO_2) を形成した。次に、基板表面の自然酸化膜を除去し、その後、一般的なマグネトロン R I E 装置を用い、 $\text{HBr} / \text{NF}_3 / \text{He} + \text{O}_2$ 混合ガスを用いてシリコン基板を高選択比異方性エッチングした。なお、この R I E は、マイクロマスク 1 4 となる SiO_2 に対するエッチング性が S i 単結晶に対するエッチング性の 2 0 0 分の 1 (選択比 2 0 0) の条件とした。図 5 (c) のオーバエッチング終了状態で基板表面からのエッチング深さは $6 \mu\text{m}$ とした。この深さまでエッチングすると、元のシリコン基板表面から $2 \mu\text{m}$ までの深さに形成されていたマイクロマスク 1 4 はこの状態では全てエッチングによって除去される。従って、元のシリコン基板表面から $2 \mu\text{m}$ より浅い位置に形成されたマイクロマスク 1 4 を頂点とする円錐台 1 8 の上面は、上記本発明の原理により、すり鉢状にオーバエッチングされ、先端が環形状の円錐台 1 8 が得られた。

【 0 0 3 5 】

図 6 は、このようにして得られた先端が環形状の円錐台を T E M 断面観察像を図示化したものであり、円錐台形成後、側壁保護膜を除去する前の状態を表している。図 6 に示されるようにシリコン基板上には高さ $4 \mu\text{m}$ 程度の円錐台が得られると共に、先端部のすり鉢状部分の底角は 80° 程度、円錐台先端部に残った

環の幅は 1～2 nm 程度であった。

【0 0 3 6】

従って、図 6 から明らかなように、酸素析出領域をマイクロマスクとして異方性エッチングを行うことで、先端曲率が小さくかつアスペクト比の大きい円錐台であって、その先端が環形状を備えるものを実際に形成できることがわかる。

【0 0 3 7】

(製法例 2)

上記製法例 1 では、マイクロマスク 1 4 をマスクとして円錐台を形成した後、更にオーバエッチングすることで円錐台の先端にすり鉢状部分を形成している。これに対し、円錐台の高さを基板上でより均一とするために、異なるエッチング条件の組合せを利用した製法によって円錐台を形成することもできる。

【0 0 3 8】

以下、製法例 2 としてエッチング条件の組合せによる製法について図 7 を参照して説明する。なお、基板上に所望レジストパターンを形成して選択的に酸素イオンを注入し、熱処理することで直径 1 0 nm～3 0 nm のマイクロマスクを形成するまでの工程は、上述の図 4 (a)～(c) と同様の方法で行う。図 4 (c) のように基板 1 0 の所定位置にマイクロマスク 1 4 を形成した後、マイクロマスク形成のための熱処理時に形成される酸化膜を除去し、R I E などの高選択比の異方性エッチングを行う。これにより、図 7 (a) に示すように、マイクロマスク (酸素析出領域) 1 4 を頂点とした円錐台が形成されていく。所定量この高選択比異方性エッチングを行ったところで、エッチング条件を低選択比に変更し、マイクロマスク 1 4 を図 7 (b) に示すようにエッチング除去し、円錐台 1 8 の上面を露出させる。なお、円錐台 1 8 の側壁は、側壁保護膜 1 6 に覆われていてエッチングが進み難く、円錐形状が維持される。一方、基板 1 0 の表面はこの低選択比エッチングによってエッチングされ、円錐台 1 8 の高さが増していく。

【0 0 3 9】

図 7 (b) に示すように、円錐台 1 8 の上面が露出したところで、エッチング

条件を再び高選択比異方性エッチングに変更する。これにより、露出した円錐台 1 8 の上面は、側壁保護膜 1 6 のない中央付近から優先的にエッチングされ、すり鉢状（底角 80° 以上で高アスペクト比）部分 2 0 が円錐台 1 8 の先端に形成され、環状の先端が形成される。円錐台 1 8 の先端にすり鉢状部分 2 0 が形成される原理は、上記製法例 1 と同様である。

【0 0 4 0】

以上の製法例 2 の方法のように、マイクロマスク 1 4 を低選択比エッチングによって取り除いてから、露出した円錐台に高選択比エッチングを行うことで、円錐台 1 8 の高さを基板平面上で均一とすることができる。更に、各円錐台 1 8 の上面が露出してから、同一条件で高選択比異方性エッチングを行うので、円錐台 1 8 の上面に形成されるすり鉢状部分 2 0 を均一な直径とすることが可能となる。このため、最終的に基板上に形成される環状先端を有する円錐台は均一な大きさ（特に高さ）となり、また、先端の環の大きさを等しくできる。

【0 0 4 1】

（製法例 3）

本製法例 3 は、円錐台の大きさを基板上でより均一とするための上記製法例 2 と更に異なる方法である。以下、この製法例 3 について図 8 及び図 9 を用いて説明する。図 8（a）～（c）の工程は、上述の図 4（a）～（c）と実質的に同一である。非常に小さいマイクロマスク（酸素析出物）をシリコン基板中に形成した後、高選択比異方性エッチングを行うことで図 8（d）に示すように、マイクロマスクを頂点とする円錐を形成する。

【0 0 4 2】

円錐形成後、図 9（a）に示すように、 SiO_2 膜を CVD などにより基板上の円錐が埋まるように基板全体に成膜する。次に、図 9（b）に示すように、 SiO_2 膜によって全面が覆われた基板の表面を CMP（chemical mechanical polish）又はエッチバック等によってエッチングし、シリコンの円錐先端をエッチング表面に露出させる。特に円錐の先端がある程度エッチングされて円錐台形状となるまでエッチングを行うことが好適である。図 9（b）のように円錐の先端を露出させた後、円錐を埋め込んだ SiO_2 膜はそのまま、RIE などの高選

選択比異方性エッチングを行う。このエッチングにより、露出した円錐の上面がエッチングされることとなる。ここで、上面の外周（円錐の側壁部分）は SiO_2 膜で覆われているため、高選択比異方性エッチングは、シリコンからなる円錐部分、特に露出した円錐の上面の中央部から優先的に進み、この結果、図 9（c）に示すように、円錐上面にすり鉢状部分が形成される。すり鉢状部分を形成した後、図 9（d）に示すように、円錐を埋め込んでいる SiO_2 膜を取り除けば、基板上に突出した先端が環状の円錐が得られる。以上のように、この製法例 3 では、形成した円錐を一旦埋め込み、埋め込んだ膜を一律にエッチングしていくことで、予め円錐の先端位置（先端の高さ）を揃えてから、円錐上面にすり鉢状部分を形成する。従って、最終的に得られる円錐台の高さを基板上で同一とできる。円錐の頂点が各円錐で概ね同じ高さであれば、各円錐の形状は同じとなり、円錐台の上面位置が均一であれば、上面の面積が均一となる。その上、すり鉢状部分の形成が、各円錐台に対し同一の条件（特に、同一エッチング時間）で実行されるため、すり鉢状部分の直径にバラツキが生じ難い。このため、基板上に形成される先端が環状の複数の円錐台をより均一な形状とすることができる。

【0043】

以上の実施形態 1 において、円錐台の先端径、高さ、すり鉢状部分の径、深さなどは、マイクロマスクのサイズ、エッチングのマスクと基板に対する選択比、エッチング量などを制御することで所望の値に形成することができる。また、上記具体例では、マイクロマスクとなる SiO_2 の原料となる酸素を元々含有するシリコン基板を用いたが、図 4 に示すようにイオン注入で酸素を導入すれば高さの揃った複数の円錐台を基板上の所望位置に形成することができる。

【0044】

以上本実施形態 1 においては半導体材料基板としてシリコン基板を用いた場合を例に挙げているが、これに限らずシリコン以外の他の材料基板でもよい。また、半導体材料層としては、半導体或いは絶縁体基板上に形成された単結晶シリコン層又はその他の材料層でもよい。また、マイクロマスクは、 Si 材料中の酸素析出物（ SiO_2 ）に限らず、エッチングガス及びエッチング条件を材料に応じて適切なものとする事で、 Si 材料中の窒素析出物（ SiN ）、炭素析出物（

SiC)であってもよい。なお、この場合、析出物SiN、SiCに対するエッチング材料としては、上記SiO₂の場合と同様に異方性エッチングのエッチングガスとしてフッ素系のガスを用いることが可能である。そして、これらSiN、SiCに対して例えばフッ素系ガス材料を用いて異方性エッチングすることで、これら頂点とした円錐台を形成することができ、さらに円錐台形成後、オーバエッチングすることで先端を環形状とすることができる。また、SiO₂材料中のSiは、主成分SiO₂と異なるエッチングレートを有する不純物と考えることができ、これをマイクロマスクとして円錐台を形成することもできる。更に、SiN材料中のSi、或いはSiC材料中のSiをそれぞれマイクロマスクとして円錐台を形成することも可能である。

【0045】

[実施形態2]

次に、上記実施形態1の円錐台を電界電子放出素子などの電子放出源に用いた場合の一例を実施形態2として説明する。

【0046】

図10は、電界電子放出素子を用いた発光装置の構造を示している。図10において、シリコン基板10上には、実施形態1に示した方法によって先端が環形状を備える円錐台18が形成されている。円錐台18の側壁保護膜を除去した後、Si円錐台18を埋めるように絶縁層(例えばSiO₂)層24を形成し、絶縁層24上にゲート電極26となる多結晶シリコン(poly-Si)層を形成する。フォトリソグラフィ等によってSi円錐台18の形成領域上においてpoly-Si層を除去してゲート電極26を形成する。次に、ゲート電極26の開口部で露出した絶縁層24をRIEなどによってエッチングすることで、ゲート電極26の開口部に、基板と同一材質のSi単結晶からなるSi円錐台18を露出させる。これにより素子構造体基板30が得られる。

【0047】

さらに、この構造体基板30に向き合うように、RGBなどの蛍光材料層40の形成された基板42を配置する。このような構成において、所定位置のゲート電極26に所定の駆動電圧を印加してSi円錐台18の先端より電子(e⁻)を

放出させれば、対応する領域の蛍光材料層 4 0 を発光させることができ、所望の表示が行われることとなり、円錐台 1 8 を電界電子放出源（微細電子銃）等として用いた装置、例えばカラー平面ディスプレイ（F E D）などが構成される。なお、1 つのゲート電極開口部領域に複数の S i 円錐台 1 8 が形成されている構成でもよい。

【0 0 4 8】

〔実施形態 3〕

次に上記実施形態 1 の円錐台を単電子トランジスタとして用いた場合の一例を実施形態 3 として説明する。

【0 0 4 9】

図 1 1 は、上述円錐台を単電子トランジスタとして用いた場合の構造例を示している。図 1 1 において、単電子トランジスタは、針状結晶（円錐台）底部にソース、針状結晶先端部のすり鉢部分の周囲にゲート電極、針状結晶情報にドレイン電極を形成した 3 端子素子である。

【0 0 5 0】

そして、この単電子トランジスタは、円錐台のすり鉢状の微細構造部に縦方向に電流を流すことを特徴としている。針状結晶及び基板の導電型は、同一であれば n 型でも p 型でも良い。ゲート電極としては、針状結晶先端部分の周囲を取り囲むように形成した多結晶シリコンを用いた。ドレイン電極と針状結晶先端のすり鉢部分には、熱酸化膜などの絶縁物を形成した。但し、この絶縁物は形成しなくても良い。絶縁物が形成されている場合、伝導時に先端には電界集中が起き、絶縁破壊が発生して電流経路が形成される。

【0 0 5 1】

針状結晶先端のすり鉢状の微小領域は、1 n m ～ 2 n m であり、電子はその領域を流れる。そのため、電子にとってすり鉢状部分に存在する欠陥や不純物トラップなどが無視できなくなり、それらに起因した量子ドットが電子に影響を及ぼす。結局、量子ドットの上下に電流経路が形成され、量子ドットの電位がゲート電極によって変化する縦型単電子トンネル現象が発現する。すり鉢状領域の電位を制御して量子ドットの電位を制御し単電子トンネルが起きるか起きないか（ク

ーロンブロッケードが起きるか起きないか)を制御する。この様子を図 1 2 に示す。本実施形態の構造は、針状結晶の先端が 1 n m ~ 2 n m 程度 (環の幅) であるため、従来の単電子トランジスタよりも、室温で明瞭な特性 (量子効果) が得られる。

【 0 0 5 2 】

なお、本発明において、上述の実施形態 1 に示すような円錐台は、上記実施形態 2 で例示したような F E D や量子効果デバイス等に限らず、その他高周波のスイッチングデバイスや、走査型顕微鏡の探針等などとして利用することも可能である。

【 0 0 5 3 】

以上各実施形態では、錐台として円錐台、錐体として円錐を利用した例を説明しているが、本発明では、円錐台 (円錐) に限らず、楕円錐 (台)、多角錐 (台) も適用可能である。そしてこれらの錐台 (錐体) は、上記円錐台 (円錐) 形成時のエッチング条件を所望の条件とすることで形成することができる。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

以上示したように、本発明の半導体装置又はその製造方法によれば、極めて鋭く細い円錐台であって、その先端が環形状で先端面積が非常に小さい円錐台を形成することが可能となる。

【 0 0 5 5 】

このような円錐台は、基板中などにマイクロマスクとなる析出領域を形成し異方性エッチングを行うことでこのマイクロマスクを頂点として形成され、さらにオーバエッチングを行うことでその先端を環形状とできるため、例えばフォトリソグラフィなどの露光解像度の限界よりさらに小さいサイズの円錐台を容易に作製することが可能となる。

【 0 0 5 6 】

また、本発明のような円錐を各種半導体デバイス素子に用いた場合、例えば円錐の先端と所定の駆動電極などとの間の寄生容量を小さくでき、スイッチングデバイス等に利用した場合には、スイッチングの高速化を図ることができる。また

本発明の円錐台は、先端の実効面積が小さい上に、アスペクト比が大きいため円錐台の底面を非常に小さく形成できる。よって素子の集積化に非常に有利である。更に、円錐の先端より電子を放出させる場合には、円錐先端が非常に細いことから電子の放出、量子細線効果が起こりやすい。

【図面の簡単な説明】

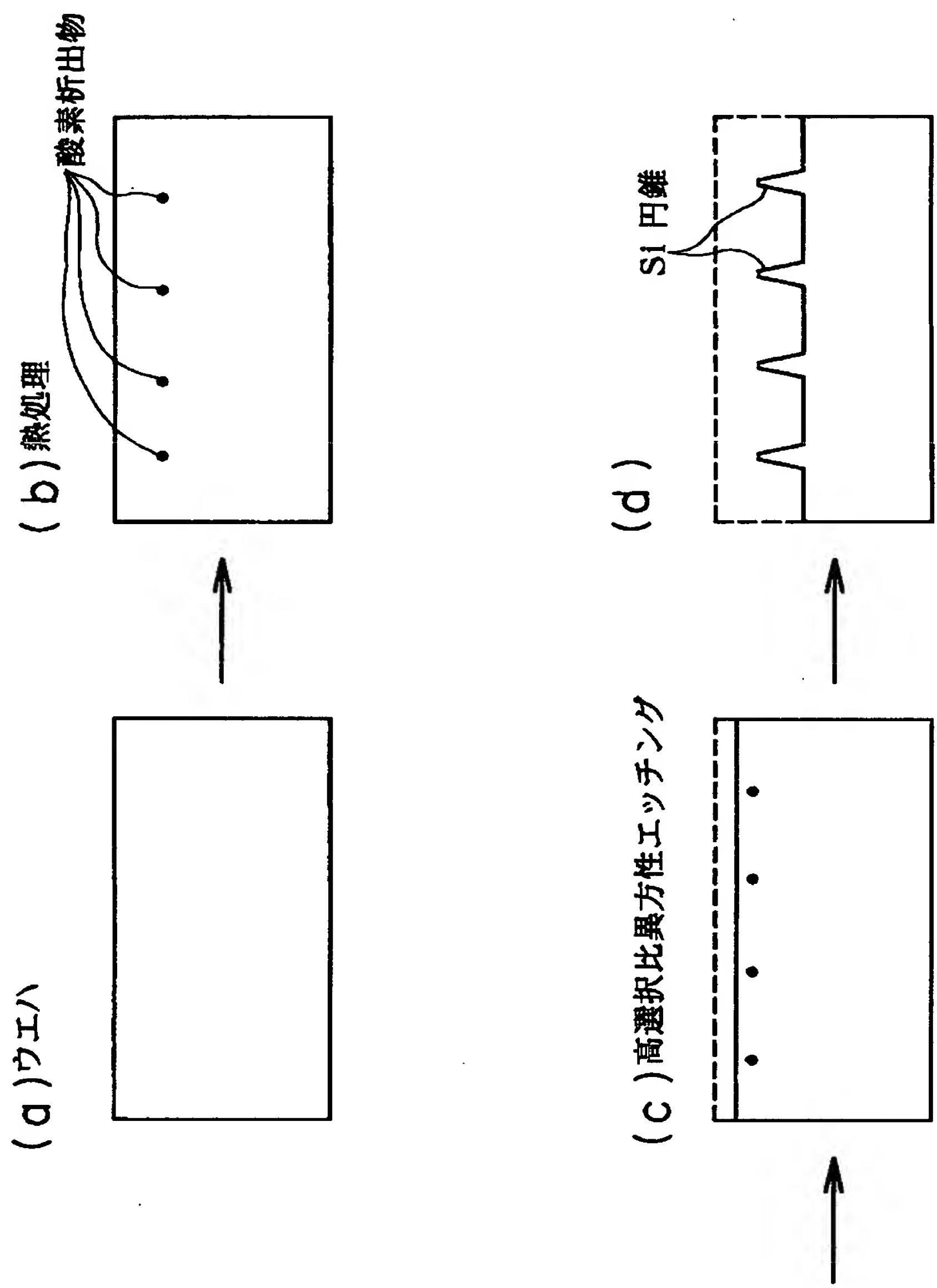
- 【図 1】 本発明の円錐台の形成原理を模式的に示す図である。
- 【図 2】 本発明で得られる円錐台及び従来の突起を示す図である。
- 【図 3】 本発明に係る円錐台の構造を示す図である。
- 【図 4】 円錐台の作製方法を説明するための図である。
- 【図 5】 円錐台の作製方法を説明するための図である。
- 【図 6】 本発明に係る円錐台を実際に作製した際の TEM 写真像を作図化した図である。
- 【図 7】 円錐台の他の作製方法を説明するための図である。
- 【図 8】 円錐台の更に別の作製方法を説明するための図である。
- 【図 9】 図 8 に続く円錐台の作製方法を説明するための図である。
- 【図 10】 本発明の円錐台を用いた実施形態 2 に係る電界電子放出素子を用いた発光装置の構成を示す図である。
- 【図 11】 本発明の円錐台を用いた実施形態 2 に係る単電子トランジスタの構成を示す図である。
- 【図 12】 図 11 の単電子トランジスタの示す単電子効果を表す図である。

【符号の説明】

10 基板、12 レジスト、14 マイクロマスク（析出欠陥）、16 側壁保護膜、18 円錐台、20 すり鉢状部分、24 絶縁層、26 ゲート電極、30 素子構造体基板、40 蛍光材料層、42 基板。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

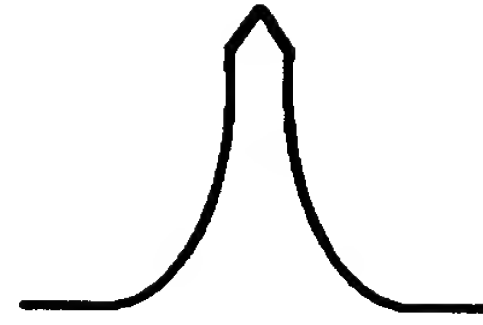
従来技術



先端曲率大
アスペクト比小 (≈ 1)

(a)

従来技術



先端曲率やや小
アスペクト比小 (≈ 4.5)

(b)

本発明

従来技術



先端曲率やや小
アスペクト比 (≈ 1)

(c)



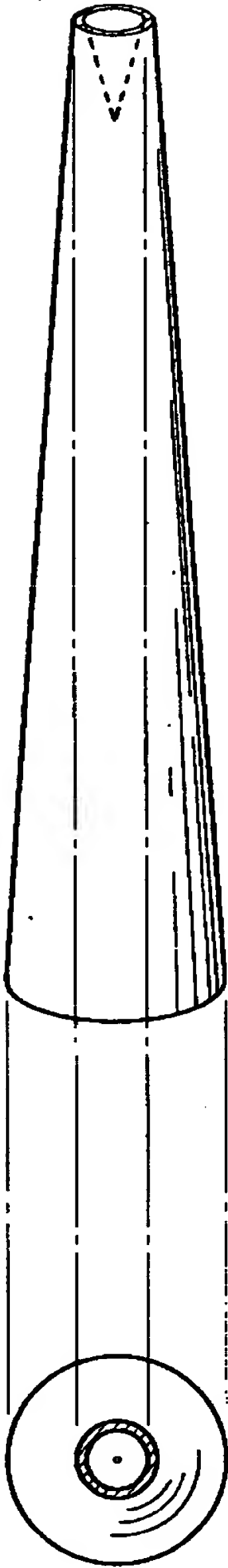
先端曲率小 (数nm)
アスペクト比大 (≈ 10)

(d)

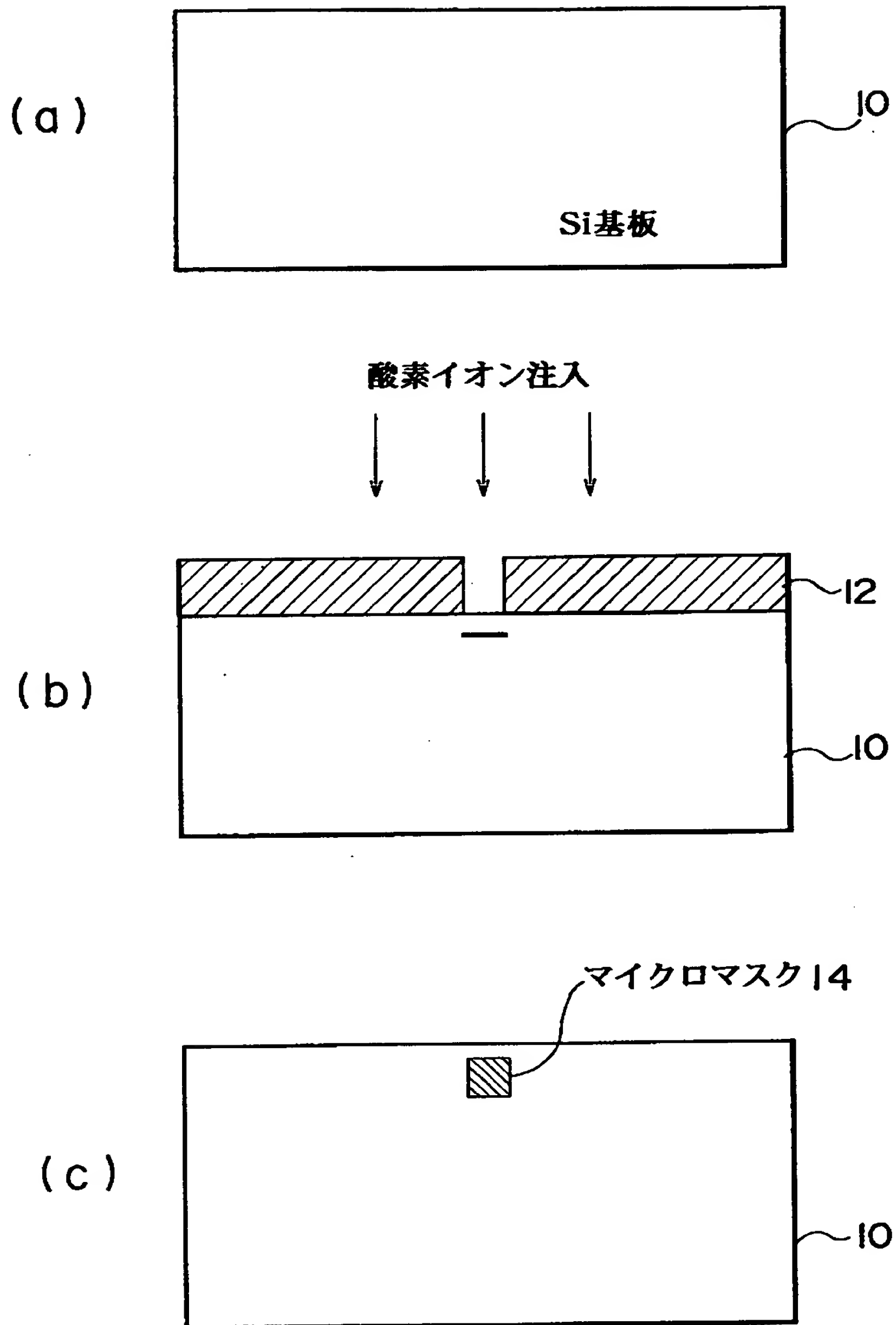
【図 3】

(a)

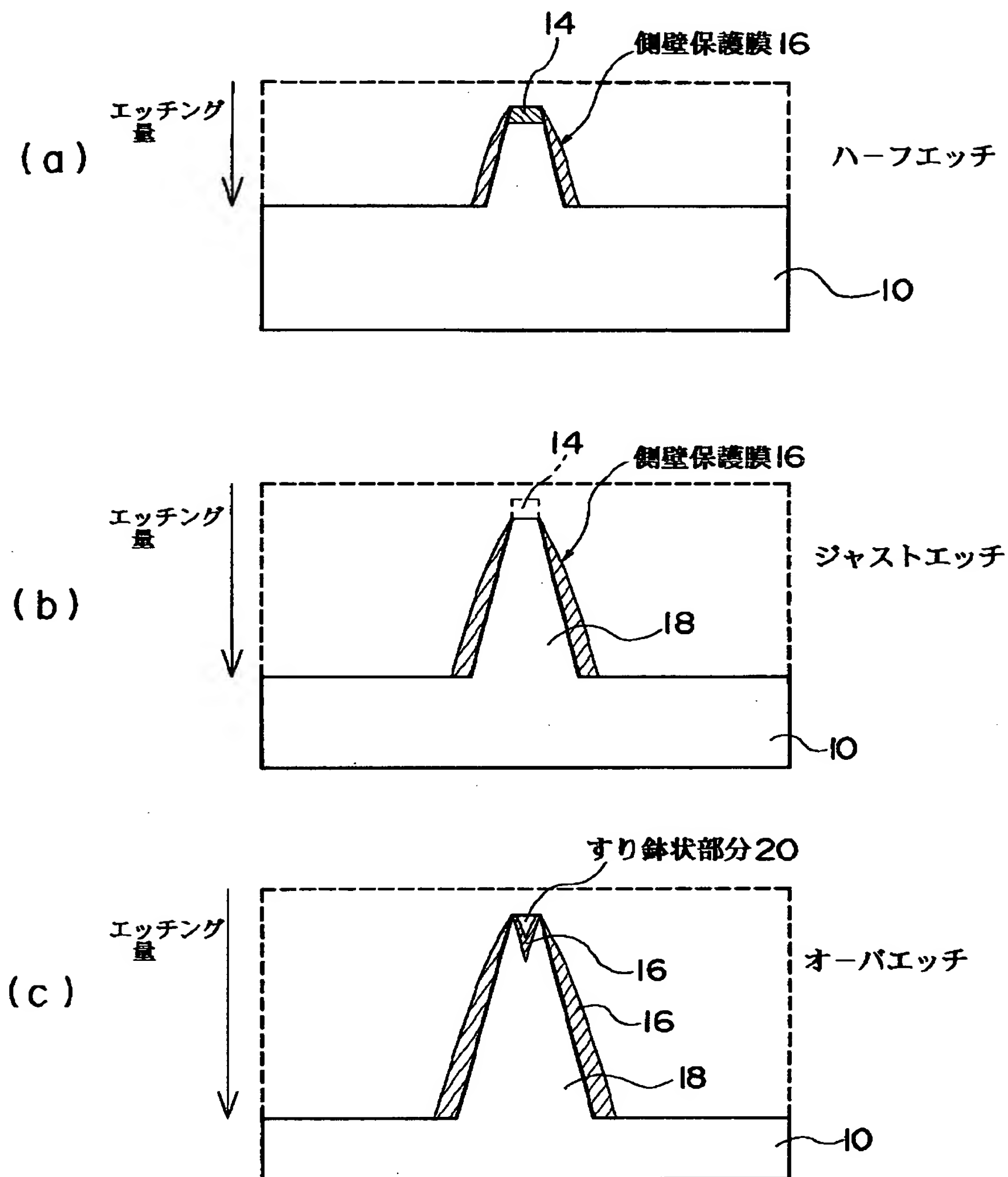
(b)



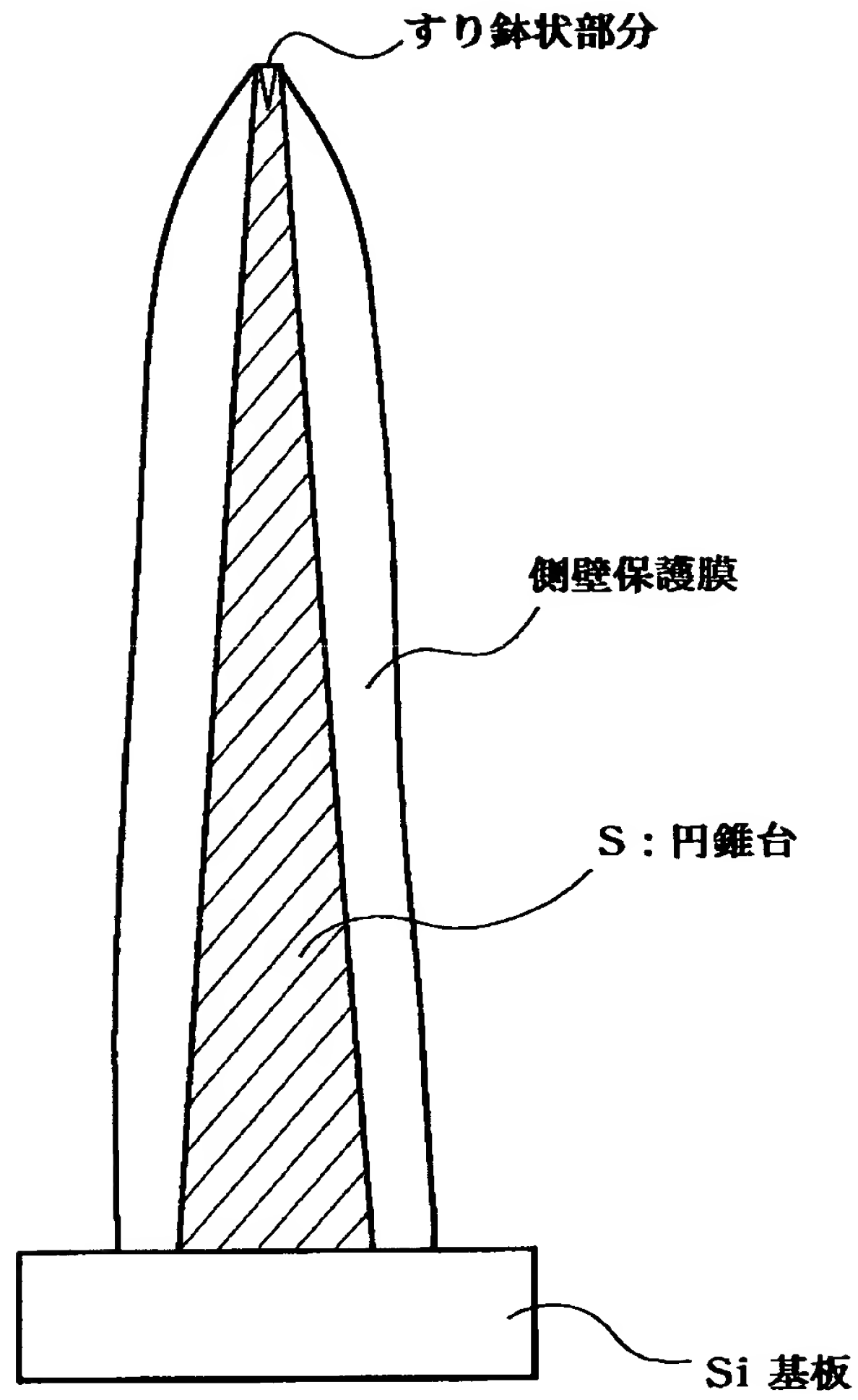
【図 4】



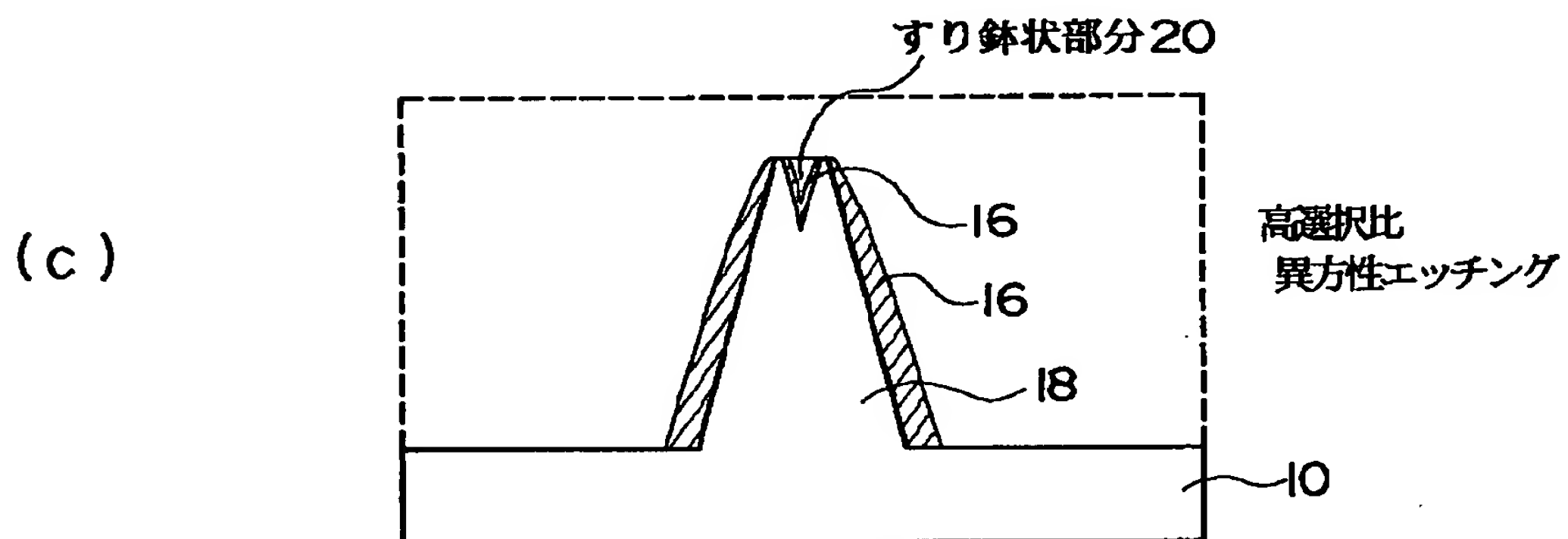
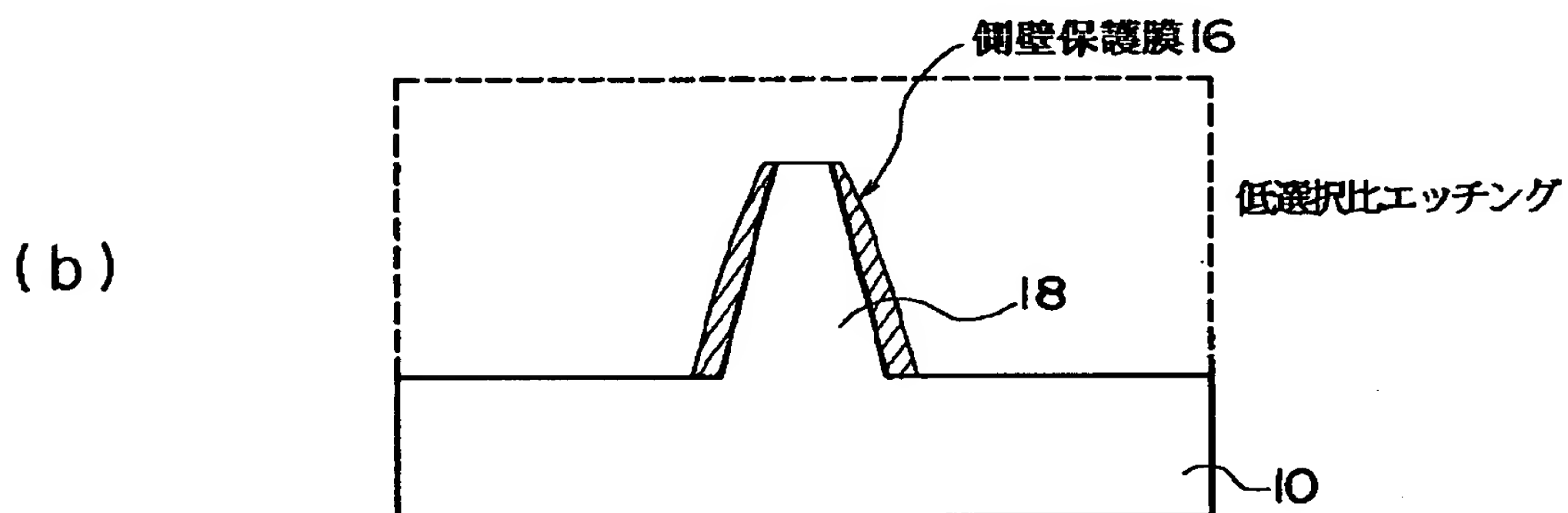
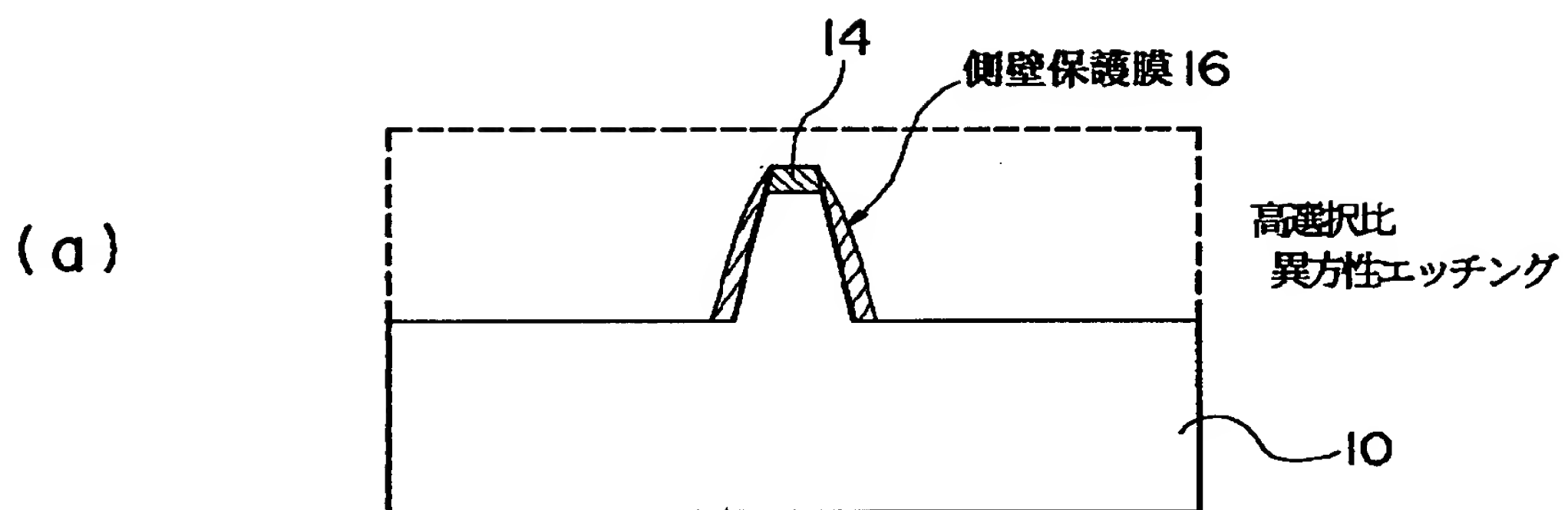
【図 5】



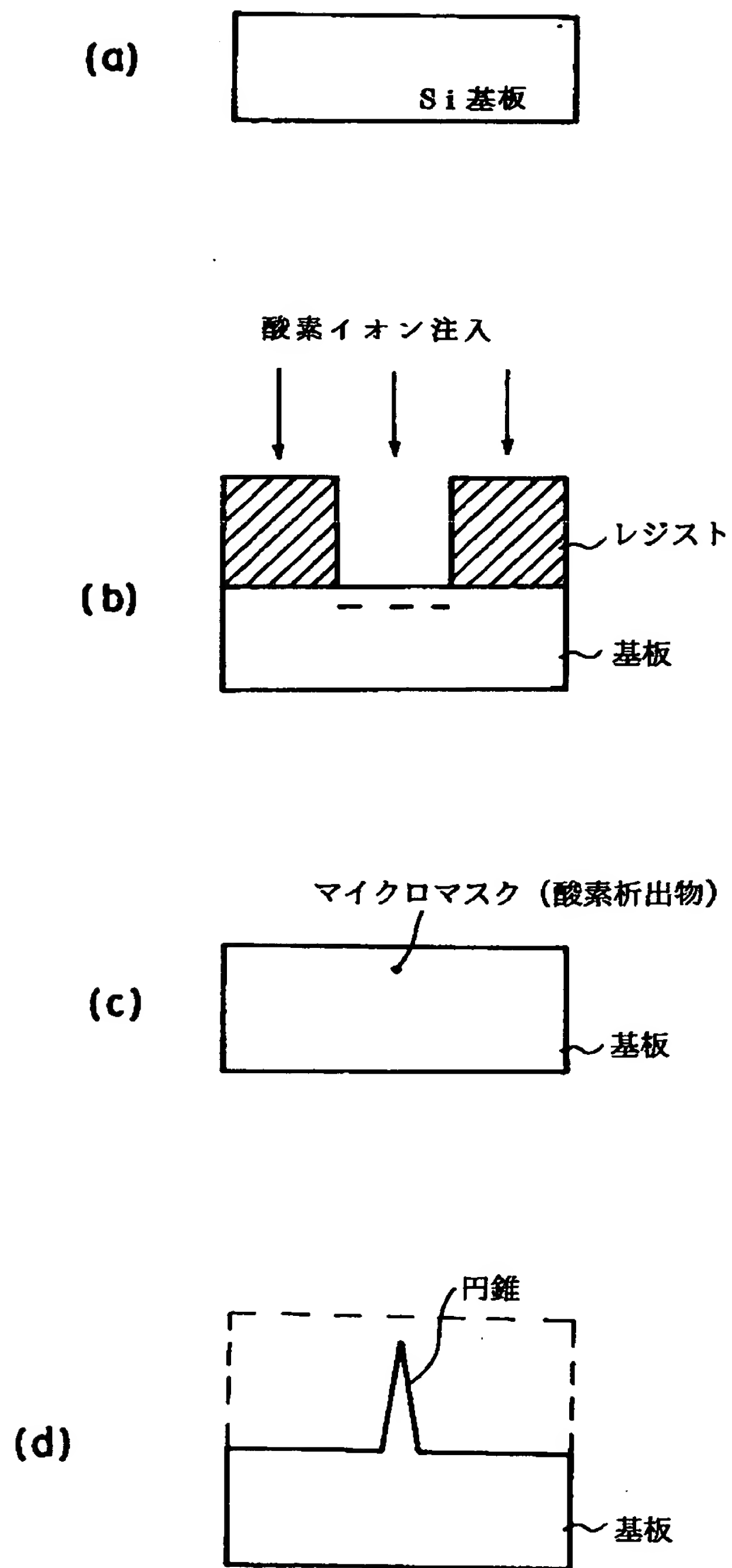
【図 6】



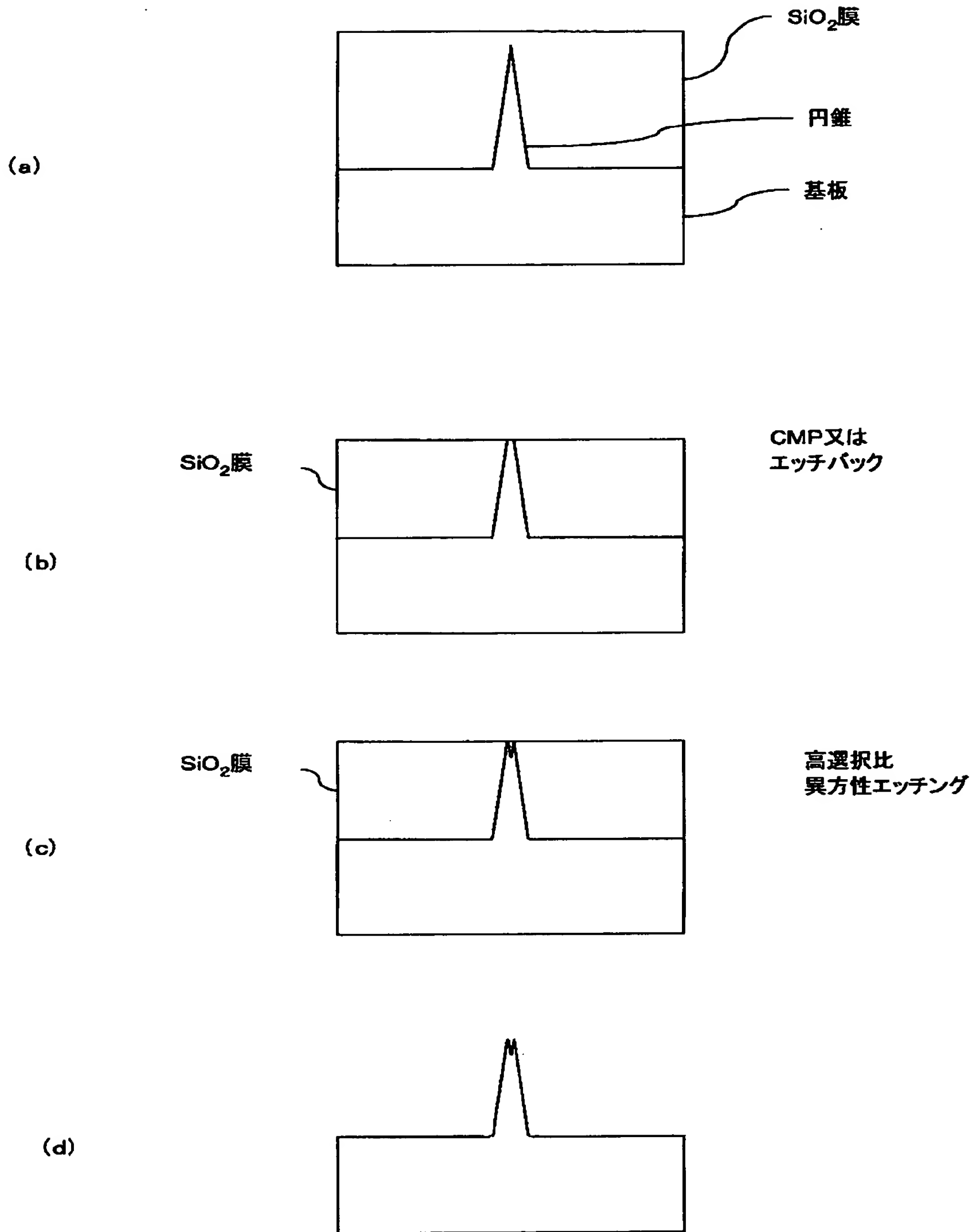
【図 7】



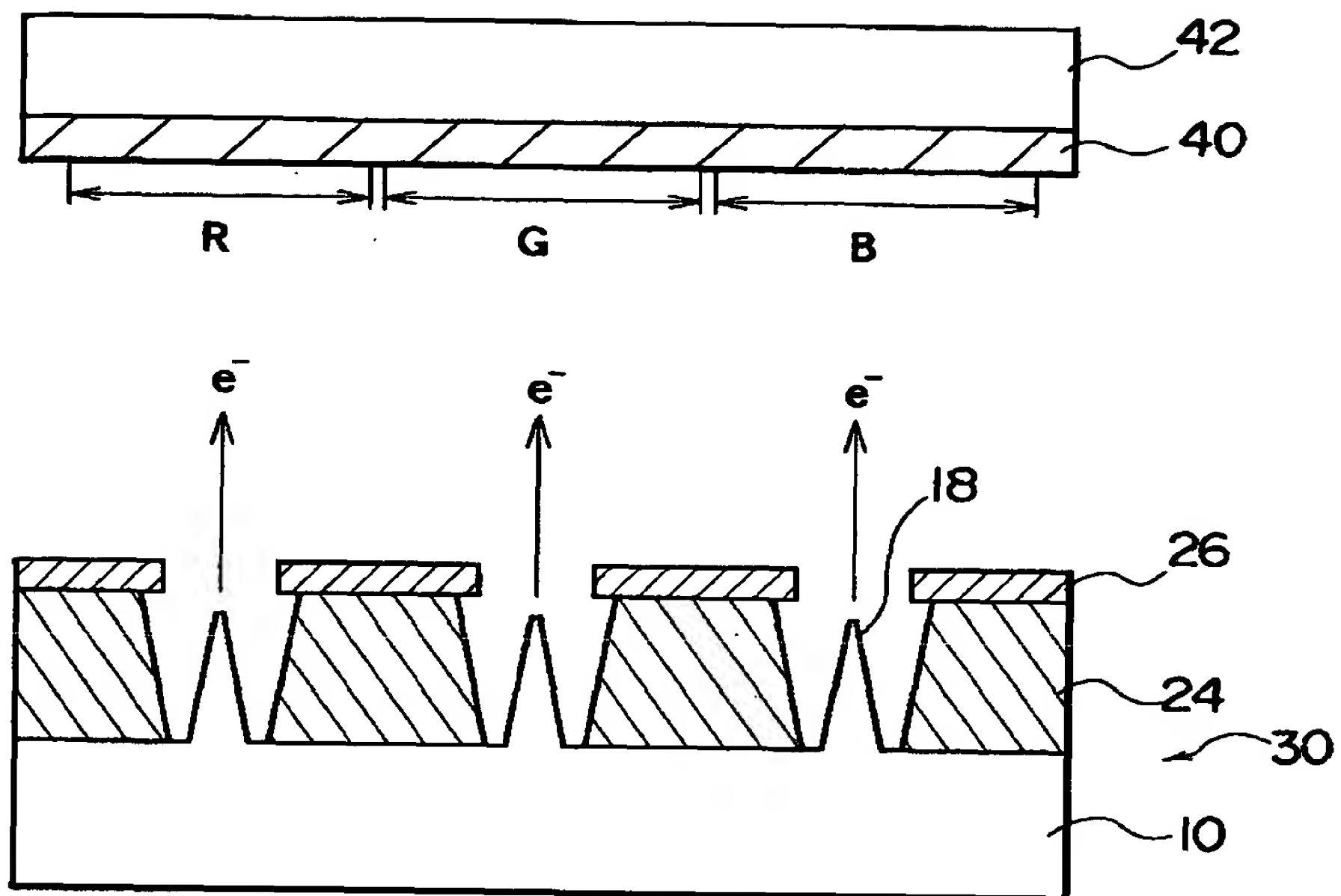
【図 8】



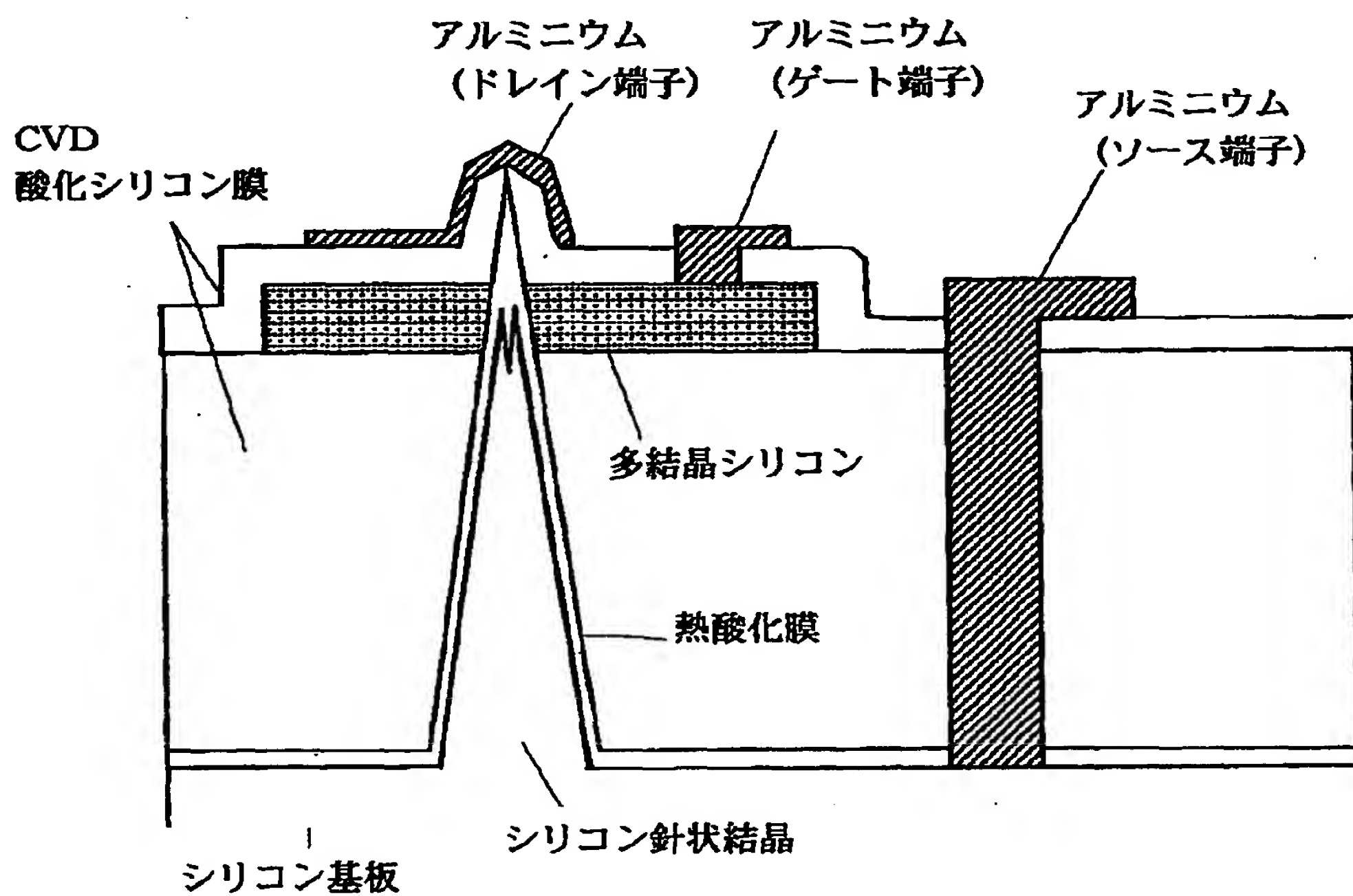
【図 9】



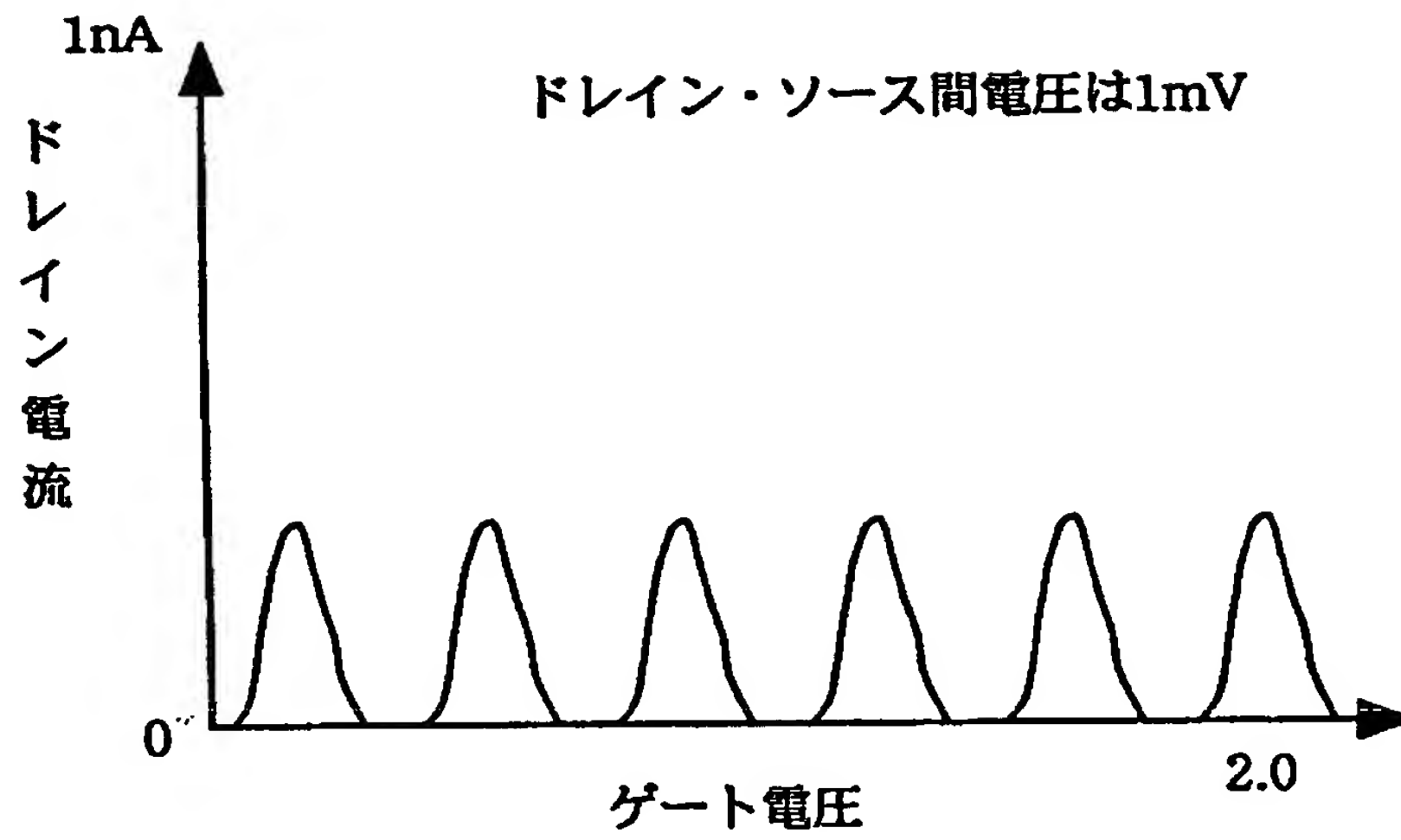
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】



単電子トランジスタの動作特性

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アスペクト比が大きく、かつ先端の実効面積の小さい細い円錐形状の形成。

【解決手段】 シリコン基板或いはシリコン層中に不純物、例えば酸素を導入し、熱処理することにより不純物析出領域を形成し、この析出領域をマイクロマスク 1 4 として高選択比異方性エッチングを行う。マイクロマスク 1 4 を頂点とする円錐台の形成後、さらに高選択比異方性エッチングを行って円錐台 1 8 上面を露出させ、さらにエッチングを続行して、円錐台 1 8 の上面から底面に向かってすり鉢状に円錐台上部をエッチングし、環形状の先端を有する円錐台 1 8 を得る。オーバエッチングによって円錐台 1 8 の上面に形成されるすり鉢状部分 2 0 は、円錐台 1 8 と同様アスペクト比 1 0 程度であり、円錐台 1 8 の先端にすり鉢状部分 2 0 の存在により形成される環の幅は 1 n m～2 n m 程度とすることができる。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 6 0 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1

氏 名 株式会社豊田中央研究所